

FILS, FIBRES ET FILAMENTS POUR TISSAGE SANS ENCOLLAGE

L'invention concerne des fils, fibres et filaments tissables sans encollage, et un procédé de fabrication de ces fils, fibres et filaments. L'invention concerne plus particulièrement des fils, fibres, filaments traités par un copolymère greffé. Elle concerne également des tissus obtenus sans étape d'encollage à partir de ces fils, fibres et filaments, et un procédé de tissage sans encollage à partir de ces fils, fibres et filaments, notamment à l'aide d'un métier sec. Enfin l'invention concerne l'utilisation des fils, fibres et filaments ainsi que les tissus dans le domaine des sacs gonflables de sécurité.

Lors de l'utilisation des chaînes, principalement en tissage, il est connu que les fils frottent d'une part les uns contre les autres du fait du mouvement de montée et descente des lames, et d'autre part contre des éléments du métier tels que oeilletons des lisses dans lesquels ils passent, dents du peigne, battant, dérouleur, casse chaînes, etc. Afin d'éviter que les frottements n'entraînent des défauts préjudiciables à l'opération même de tissage et à la qualité du tissu réalisé, il est réalisé sur fils un traitement préalable appelé encollage. Ce traitement bien connu par son application sur filés de fibres pour assurer la cohésion des fibres et former une gaine de protection du filé, est aussi appliqué sur les fils continus multifilamentaires artificiels et synthétiques ; l'encollage doit assurer le maintien en place et la protection des filaments généralement de titres fins donc fragiles, et entourer les fils continus d'une gaine évitant les frottements décrits précédemment et faciliter de ce fait les glissements à la fois sur les organes du métier et entre fils, en vue de réaliser des tissus sans défaut d'aspect, et en évitant au maximum les casses et éraillures. Ces produits d'encollage sont généralement éliminés après le tissage par traitement du tissu, lors de l'opération de désencollage.

Pour assurer la cohésion du fil, on réalise généralement sur celui-ci une opération de torsion. Toutefois, cette opération de torsion est de plus en plus remplacée par un procédé pneumatique d'entrelacement des filaments. Ainsi, selon la pression du fluide et le moyen d'entrelacement, on peut faire varier le nombre de points de cohésion, c'est à dire le nombre de points au niveau desquels les filaments forment un noeud, en fonction de l'aspect final désiré pour le fil et son utilisation ultérieure.

Pour faciliter le glissement des fibres et des fils, on applique couramment des huiles ou des produits d'ensimage. En ce qui concerne les fils continus artificiels et synthétiques, ces huiles ou ensimages sont appliqués sur le fil en une ou plusieurs fois lors de son procédé de production.

Afin d'économiser les coûts des opérations d'encollage et désencollage et supprimer ainsi deux opérations de manipulation des fils, on a cherché à supprimer l'opération d'encollage, qui est de plus néfaste à l'environnement. En outre, le produit

d'encollage peut se révéler difficile à éliminer complètement, en fonction du type de produit utilisé, du type de fil, et de la contexture du tissu, ce qui risque d'entraîner la présence de résidus de colle dans le tissu. La présence de ces résidus peut se révéler néfaste, en particulier dans le domaine des sacs de sécurité gonflables ; par exemple elle peut diminuer les performances du produit lors de son vieillissement.

Ainsi, la présente invention propose, dans un premier objet, des fils, fibres, filaments tissables sans encollage, un copolymère greffé étant présent sur au moins une partie de la surface des fils, fibres ou filaments, le copolymère greffé comprenant au moins trois séquences de nature chimique distincte, parmi lesquelles une ou plusieurs séquence(s) d'ancrage sur les solides, une ou plusieurs séquence(s) à caractère hydrophobe et une ou plusieurs séquence(s) à caractère hydrophile, constitué de :

a) 1 à 80 % massique, de préférence 5 à 40 % massique, d'une ou plusieurs séquence(s) d'ancrage sur solides, constituée(s) par une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, cycloalkyle ou aromatique, comportant des groupements azotés basiques de type : hétérocycliques, $-NH_2$, $-NH-$, $-NHR$, ou $-NR_2$, $-CONH_2$, $-CONHR$, $-CONR_2$ (où R est un radical (C_1 - C_6) alkyle, optionnellement substitué par un ou plusieurs groupement(s) -OH, $-COO-$, $-CO-$, $-O-$, $-SO_3H$), pouvant comporter des groupements $-COO-$, la teneur massique en monomères azotés basiques dans la chaîne d'ancrage étant au minimum de 5 %, et de préférence de 30 %, et

b) au moins 10 % massique, de préférence 25 à 80 % massique, d'une ou plusieurs séquence(s) à caractère hydrophobe, constituée(s) par une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, cycloalkyle ou aromatique, pouvant comporter des groupements $-COO-$, $-S-$, $-F$, $-Si(OR')_n(R'')_{2-n}$ (où R' et R'' représentent des radicaux alkyles ou aryles, semblables ou différents, en C_1 - C_{10} , et $n = 0$ à 2), formée(s) d'unités monomère dont le paramètre de solubilité est inférieur ou égal à $21,5 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$, de préférence inférieur à $19 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$

c) au moins 10 % massique, de préférence 15 à 70 % massique, d'une ou plusieurs séquence(s) à caractères hydrophile, constituée(s) par une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée comportant des groupements $-O-$, $-OH$, $-NCO$, $-COO-$, $-COOH$, $-CONH_2$, $-CONHR'''$ (où R''' est un radical (C_1 - C_3) alkyle), $-NH-$, $-S-$, $-SO_3H$, formée(s) d'unités monomère dont le paramètre de solubilité est supérieur à $22 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$, de préférence supérieur à $22,5 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$

Dans un second objet, l'invention propose un procédé de préparation de ces fils, fibres, filaments.

L'invention propose, dans un troisième objet, un tissu obtenu notamment à partir de fils, fibres, filaments, ainsi qu'un procédé d'obtention de ce tissu.

Enfin l'invention propose ; dans un quatrième objet, l'utilisation de ces fils, fibres, filaments et tissus dans le domaine des sacs gonflables de sécurité.

De manière avantageuse, il existe trois manières différentes de combiner les trois types de séquence : d'ancrage, hydrophobe et hydrophile. Les copolymères greffés selon l'invention peuvent donc présenter alternativement les structures suivantes :

- chaîne principale d'ancrage+au moins 2 greffons respectivement hydrophile(s) et hydrophobe(s)
- chaîne principale hydrophobe + au moins 2 greffons respectivement hydrophile(s) et d'ancrage
- chaîne principale hydrophile + au moins 2 greffons respectivement hydrophobe(s) et d'ancrage.

Les paramètres de solubilité exprimés en $J^{1/2}/cm^{3/2}$, ont été calculés par la méthode d'incrémentation d'Hoflyzer-Van Krevelen ou mesurés expérimentalement. Les volumes molaires nécessaires lors du calcul des paramètres de solubilité sont calculés à partir des données de Feodor. Ces méthodes de calcul et valeurs expérimentales sont exposées dans l'ouvrage : D.W.VAN KREVELEN, « Properties of polymers. Their correlation with chemical structure ; their numerical estimation and prediction from additive group contributions », Third edition, Elsevier, 1990, p.189-225.

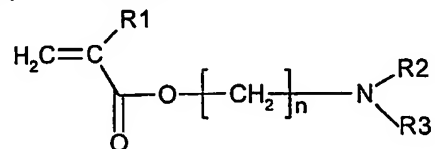
Des procédés d'obtention du copolymère greffé de l'invention sont décrits dans la demande de brevet WO 97/28200.

Avantageusement la masse moléculaire de la (des) séquence(s) d'ancrage, de la (des) séquence(s) à caractère hydrophobe et de la (des) séquence(s) à caractère hydrophile du copolymère greffé est inférieure ou égale à 10000.

Avantageusement, la ou les séquence(s) d'ancrage du copolymère greffé comprend des groupements azotés basiques introduits à partir d'un ou plusieurs composé(s) choisis parmi :

- a) - les vinylpyridines, telles que 2-vinylpyridine, 3-vinylpyridine, 4-vinylpyridine ou 2-méthyl-5-vinylpyridine,
- la vinylimidazole, la 2-méthyl-N-vinylimidazole, la vinylcarbazole, la N-vinylpyrrolidone, la 3-méthyl-N-vinylpyrazole, la 4-méthyl-5-vinylthiazole, la N-vinylcaprolactame, le méthacrylate d'éthylimidazolidone,
- les (méth)acrylamides telles que (méth)acrylamide, N-méthylacrylamide, N-isopropylacrylamide et N, N-diméthylacrylamide,
- la N-méthylol(méth)acrylamide, la N,N-diméthylol(méth)acrylamide, l'acide 2-acrylamido-2-méthyl-1-propanesulfonique, la diacétone acrylamide, la méthyl-2-acrylamido-2-méthoxyacétate, la N-tris(hydroxyméthyl) méthylacrylamide,

- les aminoalkyl(méth)acrylates de formule suivante



5

où R₁ est un atome d'hydrogène ou un radical (C₁- C₄) alkyle; R₂ et R₃ identiques ou différents représentent chacun un radical (C₁- C₆) alkyle, n = 0 à 6,

lesdits groupements azotés étant dans ce premier cas introduits par copolymérisation radicalaire d'un ou plusieurs monomère(s) éthylénique(s) insaturés cités ci-dessus, et

b) - la N-N-diéthyl-1,4-butanediamine, la 1-(2-aminoéthyl)-pipérazine, la 2-(1-pyrrolidyl)-éthylamine, la 4-amino-2-méthoxy-pyrimidine, le 2-diméthylamino-éthanol, la 1-(2-hydroxyéthyl)-pipérazine, la 4-(2-hydroxyéthyl)-morpholine, la 2-mercaptopyrimidine, la 2-mercaptobenzimidazole, la N,N-diméthyl-1,3-propanediamine, la 4-(2-aminoéthyl)-pyridine, la N-N-diallyl-mélatrine, le 3-amino-1,2,4-triazole, le 1-(3-aminopropyl)-imidazole, la 4-(2-hydroxyéthyl)-pyridine, le 1-(2-hydroxyéthyl)-imidazole, le 3-mercapto-1,2,4-triazole,

lesdits groupements azotés étant dans ce second cas fixés sur un copolymère, linéaire ou greffé, en mettant à profit des fonctions réactives introduites le long de la chaîne préformée.

Avantageusement, la ou les séquence(s) à caractère hydrophobe du copolymère greffé sont constituée(s) à partir d'unités monomères choisies parmi :

- les esters d'acide (méth)acrylique tels que (méth)acrylate de méthyle, (méth)acrylate d'éthyle, (méth)acrylate de propyle, (méth)acrylate de butyle, (méth)acrylate d'hexyle, (méth)acrylate de cyclohexyle, (méth)acrylate d'éthylhexyle, (méth)acrylate d'octyle, (méth)acrylate de nonyle, (méth)acrylate d'isodécyle, (méth)acrylate de lauryle, (méth)acrylate de stéaryle, (méth)acrylate de pentadécyle, (méth)acrylate de cétyle, (méth)acrylate de béhényle, (méth)acrylate de 3-(triméthoxysilyl)propyle,

- les esters vinyliques tels que acétate de vinyle, propionate de vinyle, butyrate de vinyle, sorbate de vinyle, hexanoate de vinyle, éthylhexanoate de vinyle, laurate de vinyle, stéarate de vinyle,

- le styrène et les alkylstyrènes tels que α-méthylstyrène, vinyltoluène, tertibutylstyrène,

- les diènes tels que butadiène, isoprène, pouvant être hydrogénés après polymérisation,

- les alkylènes tels que éthylène, propylène,
- les siloxanes tels que diméthylsiloxane, diphenylsiloxane, méthylphénylsiloxane,
- les composés fluorés tels que (méth)acrylate de trifluoroéthyle, (méth)acrylate de pentafluoropopyle, (méth)acrylate d'heptafluorobutyle, (méth)acrylate d'octafluoropentyle,
- 5 (méth)acrylate de pentadécafluorooctyle, (méth)acrylate d'eicosafluoroundécyle, fluorure de vinyle, tétrafluoroéthylène,

ou de produits de polycondensation, polyesters ou polyamides.

Avantageusement, la ou les séquence(s) à caractère hydrophile du copolymère greffé sont constitué(s) à partir d'unités monomère choisies parmi :

- 10 - l'oxyde d'éthylène
- les acides (méth)acryliques, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique,
- les dérivés d'acrylamide tels que la (méth)acrylamide, la N-méthylacrylamide, la N-isopropylacrylamide,
- l'éthylèneimine,
- 15 - l'alcool vinylique,
- la vinylpyrrolidone, la vinylméthylloxazolidone,
- le vinylsulfonate,
- le méthallylsulfonate de sodium
- le méthacrylate de glycérol.

20 De préférence, le copolymère greffé comprend :

- une chaîne principale d'ancrage sur les particules solides comportant des groupements de (méth)acrylate de dialkylaminoéthyle, N,N-diméthylacrylamide, 2-vinylpyridine, 4-vinylpyridine, seuls ou en mélange,
- un ou plusieurs greffons hydrophiles poly(oxyde d'éthylène), et
- 25 - un ou plusieurs greffons hydrophobes à base de (méth)acrylates d'alkyle, d'esters vinyliques seuls ou copolymérisés avec des dérivés styréniques ou alkylstyréniques, des monomères fluorés tels que le méthacrylate de trifluoroéthyle, ou du méthacrylate de 3-(triméthoxysilyl)propyl.

Dans le cas d'un fil multifilamentaire, le traitement permet d'améliorer la cohésion
30 des filaments entre eux.

Les fils, fibre, filaments de l'invention peuvent être d'origine naturelle, artificielle et/ou synthétique. Ils peuvent également être de plusieurs origines : à titre d'exemple on peut citer un filé de fibres de polyamide et de coton.

Les fils, fibres, filaments de l'invention sont avantageusement à base de polymère
35 thermoplastique. A titre d'exemple on peut citer comme (co) polymère thermoplastique convenable dans le cadre de l'invention : les polyoléfines, les polyesters, les polyoxydes

d'alkylène, les polyoxyalkylènes, les polyhalogénoalkylènes, les poly(alkylène-phthalate ou téréphtalate), les poly(phény ou phénylène), poly(oxyde ou sulfure de phénylène), les acétates de polyvinyle, les alcools polyvinyliques, les halogénures de polyvinyle, les halogénures de polyvinylidène, les polyvinyliques nitriles, les polyamides, les polyimides, les polycarbonates, les polysiloxanes, les polymères d'acide acrylique ou méthacrylique, les polyacrylates ou méthacrylates, les polymères naturels que sont la cellulose et ses dérivés, les polymères synthétiques tels que les élastomères synthétiques, ou les copolymères thermoplastiques comprenant au moins un monomère identique à l'un quelconque des monomères inclus dans les polymères sus-mentionnés, ainsi que les mélanges et/ou les alliages de tous ces (co)polymères.

Comme autres polymères thermoplastiques préférés de l'invention, on peut citer les polyamides semicristallins ou amorphes, tels que les polyamides aliphatiques, polyamides semi-aromatiques et plus généralement, les polyamides linéaires obtenus par polycondensation entre un diacide saturé aliphatique ou aromatique, et une diamine primaire saturée aromatique ou aliphatique, les polyamides obtenus par condensation d'un lactame, d'un aminoacide ou les polyamides linéaires obtenus par condensation d'un mélange de ces différents monomères.

Plus précisément, ces copolyamides peuvent être, par exemple, le polyadipamide d'hexaméthylène, les polyphthalamides obtenus à partir d'acide téréphtalique et/ou isophtalique tels que le polyamide commercialisé sous le nom commercial AMODEL, les copolyamides obtenus à partir d'acide adipique, d'hexaméthylène diamine et de caprolactame.

Avantageusement, le polymère thermoplastique est un polyester, tel que le polyéthylène téréphtalate (PET), le polypropylène téréphtalate (PPT), le polybutylène téréphtalate (PBT), leurs copolymères et mélanges.

De manière plus préférée encore, le polymère thermoplastique est sélectionné dans le groupe de (co)polyamides comprenant : le polyamide 6, le polyamide 6.6, le polyamide 4, le polyamide 11, le polyamide 12, les polyamides 4-6, 6-10, 6-12, 6-36, 12-12, leurs copolymères et mélanges.

Les fils, fibres et filaments de l'invention peuvent être à base d'un mélange de polymères thermoplastique ou de copolymères thermoplastiques.

Les fils, fibres, filaments de l'invention peuvent comprendre des additifs tels que des charges de renfort, des ignifugeants, des stabilisants aux UV, à la chaleur, des matifiants tels que le dioxyde de titane, des agents bioactifs etc.

Le copolymère représente avantageusement entre 0.1 et 5% en poids par rapport au poids du fil, de préférence entre 0.2 et 2%.

Le titre global des fils de l'invention peut être choisi dans toute la gamme des titres de fils habituels, par exemple entre 10 dtex et 1100 dtex. Dans le domaine des sacs gonflables de sécurité, le titre global est avantageusement compris entre 200 et 950 dtex.

Le titre au brin des fils de l'invention peut être choisi dans toute la gamme des titres de fils habituels. Le titre au brin est généralement supérieur ou égal à 0.3 dtex. Il est habituellement inférieur à l'équivalent en dtex d'un diamètre de 800 microns dans le cas de monofilaments de gros diamètre. Dans le domaine des sacs gonflables de sécurité, les fils sont généralement multifilamentaires et le titre au brin est avantageusement compris entre 1.5 et 7 dtex.

10 L'invention concerne également un procédé de préparation des fils, fibres, filaments comprenant les étapes suivantes :

- 1) filer le matériau constitutif du fil
- 2) éventuellement étirer le fil
- 3) éventuellement texturer le fil
- 15 4) traiter le fil à l'aide d'un liquide comprenant le copolymère greffé tel que décrit ci-dessus

L'étape 1) de filage est réalisée selon toute méthode connue de l'homme du métier.

Lorsque le matériau du fil est un polymère thermoplastique, l'étape 1) est avantageusement une étape de filage à l'état fondu du polymère.

20 Les fils, fibres, filaments de l'invention peuvent subir un étirage. Ainsi le fil peut être étiré le long du chemin de filage selon tout procédé connu, au taux désiré selon l'orientation et les caractéristiques mécaniques que l'on souhaite lui conférer. Il peut aussi être simplement préorienté ou orienté au filage selon la vitesse finale de renvidage. Il peut être obtenu directement ou repris sur des rouleaux pour réguler la tension de renvidage, si cela s'avère utile ou nécessaire. L'étape 2) peut être réalisée de manière
25 intégrée au filage ou non.

La vitesse de renvidage est généralement comprise entre 400 et 8000 m/min, avantageusement comprise entre 600 et 5000 m/min, de préférence comprise entre 700 et 3500 m/min.

30 L'étape 3) de texturation peut être réalisée selon toute méthode connue de l'homme du métier.

L'étape 4) de traitement peut être réalisée avant ou après l'éventuelle étape d'étirage. L'étape 4) de traitement peut également être réalisée avant ou après l'éventuelle étape 3) de texturation. Le copolymère du traitement de l'étape 4) est
35 généralement mis en œuvre sous la forme d'une solution, d'une émulsion ou d'une dispersion dans un liquide.

Le copolymère peut par exemple être mis en œuvre sous la forme d'une solution aqueuse.

Le copolymère peut également être intégré dans des compositions classiques d'ensimages.

5 Les ensimages convenables pour l'invention sont tous les ensimages classiquement utilisés dans le domaine du filage de polymères, en particulier du filage de polyamide ou de polyesters. Les compositions d'ensimages sont habituellement des huiles ou des émulsions aqueuses.

10 Le liquide du procédé de l'invention peut également comprendre d'autres composés que le copolymère greffé et éventuellement un ensimage, tels que des agents tensioactifs, antistatiques qui sont usuellement employés dans les compositions d'ensimage.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le copolymère représente entre 5 et 35% en poids par rapport au poids du liquide, de préférence entre 10 et 20%.

15 Le traitement de l'étape 4) peut être réalisé selon les techniques habituelles telles que le dépôt par rouleaux ou à l'aide de gdulettes. Parmi les techniques habituelles, on pourra citer, à titre d'exemples et de manière non limitative, la technique de traitement de la fibre brute au rouleau, par spray ou vaporisation, par trempage, la technique du foulardage, ainsi que toute méthode utilisée dans l'industrie textile de traitement de fibres
20 synthétiques. Ce traitement peut être effectué à différentes étapes de la manufacture des fils. Il s'agit entre autres de toutes les étapes où sont classiquement ajoutés des ensimages. On peut ainsi appliquer l'additif en bas de métier de filage avant renvidage. On peut aussi, dans le cas des procédés dit "fibres" appliquer l'additif avant, pendant ou après les étapes d'étirage, de frisage ou de séchage, etc....

25 Dans certains cas, il pourra en outre être avantageux de faire subir au fil un premier traitement préalable (prétraitement) selon des méthodes connues de l'homme du métier, afin de favoriser l'adhérence du copolymère greffé au fil. En outre, il pourra également être envisagé de faire subir au fil, avant ou après le traitement de l'étape 4), d'autres traitements chimiques ou physiques tels que par exemple irradiation, teinture et autres.

30 L'invention concerne également un tissu comprenant au moins en partie des fils, fibres ou filaments tels que décrits ci-dessus, ainsi qu'un procédé d'obtention de ce tissu. Les fils utilisés pour la réalisation du tissu peuvent être de même nature ou de nature différente, par exemple on peut mettre en œuvre des fils de chaîne en polyamide et des fils de trame en coton.

35 Les fils de l'invention peuvent être utilisés par exemple comme fils de chaîne sur les métiers à tisser industriels. Ils permettent notamment de réaliser un tissu sans étape d'encollage.

Les fils de l'invention, lorsqu'ils sont utilisés comme fils de chaîne peuvent être mis en œuvre facilement soit en ourdissage direct soit en ourdissage sectionnel sans nécessiter d'encollage et peuvent être tissés sur tous les types de métier à tisser, en particulier sur les métiers à grande vitesse utilisés industriellement.

5 Dans certains cas, par exemple lorsque le fil est destiné à être tissé sur des métiers occasionnant aux fils de chaîne des contraintes élevées, il peut être préférable d'effectuer le cirage des fils avec tout produit habituellement utilisé avant la réalisation du tissage.

Avantageusement, les tissus comprenant les fils de l'invention sont obtenus à l'aide d'un métier à tisser à sec, tel qu'un métier à jet d'air, un métier à lance(s) ou un métier à
10 projectile(s).

Les fils, fibres, filaments et tissus de l'invention sont particulièrement utiles dans le domaine des sacs gonflables de sécurité. Les fils peuvent être utilisés pour la réalisation de tissus pour sacs gonflables de sécurité. Ces tissus sont réalisés sans étape d'encollage, ce qui simplifie -au moins au niveau du tissage- la méthode d'obtention de
15 tels articles, et diminue son coût.

La présence du copolymère greffé à la surface des fils, fibres et filaments n'a pas d'influence sur les traitements ultérieurs que le tissu peut subir, notamment lorsque le tissu est utilisé dans le domaine des sacs gonflables de sécurité. A titre d'exemple de tels traitements ultérieurs, on peut citer la thermofixation, l'enduction par un élastomère etc.

20 D'autres détails ou avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif.

La figure 1 représente de manière simplifiée la méthode d'abrasion du fil en vue de la détermination de son indice de cohésion après abrasion.

25 Test de détermination d'indice de cohésion du fil, avant et après abrasion

Une bobine de fil à tester est conditionnée au moins 48h à 23° et à une hygrométrie de 63%.

L'indice de cohésion conféré aux filaments individuels du fil est évalué selon la méthode suivante : le fil est coupé par une lame sur un appareil « Shirley ». Les
30 vibrations émises par la lame au fur et à mesure de la coupe des filaments individuels sont enregistrées et comptées. L'indice de cohésion est défini par la relation :

$$\text{indice de cohésion}(\%) = 100. \frac{\text{nombre de filaments} - \text{nombre de vibrations}}{\text{nombre de filaments} - 1}$$

De ce fait, l'indice de cohésion est de 0% si tous les filaments sont comptés individuellement, et de 1 si tous les filaments sont coupés comme un objet unique.

L'indice de cohésion est déterminé avant et après abrasion du fil sur un usomètre. La méthode d'abrasion à l'aide d'un usomètre est représentée schématiquement à la figure 1: 15 fils sont placés en parallèle, et pré-tendus à l'aide de masselottes. Ces fils sont ensuite pincés entre deux mors (1), de part et d'autre de la zone d'abrasion, puis coupés au-delà des mors. Les plots d'abrasion (2) sont alors poussés contre les fils jusqu'à une butée. La tension entre les 2 mors est contrôlée par une cellule de force (3) et ajustée à 3cN/tex. Le test est ensuite lancé : l'ensemble des mors oscille de manière à faire frotter les fils contre les plots d'abrasion, durant 50 cycles. Cet appareil reproduit de manière simplifiée les principales contraintes subies par les fils de chaîne sur un métier à tisser : tension et frottement fil/métal.

EXEMPLES

Exemple 1

Un fil A polyamide 66 commercialisé par la société Rhodia Industrial Yarns AG sous la référence T644 (470f68 : 470 filaments de titre au brin de 68 dtex) est dévidé et passé entre deux rouleaux dans un bain contenant un traitement tel que décrit dans le tableau 1 ci-dessous, avant d'être renvidé à 450m/min.

La facilité de dévidage de la bobine est évalué qualitativement, l'indice de cohésion du fil avant et après est déterminé selon la méthode décrite ci-dessus.

Tableau 1

Exemple	Traitement	Facilité de dévidage de la bobine	Indice de cohésion	Indice de cohésion après 50 cycles d'abrasion
Comparatif A	Aucun	Facile	5 %	2 %
1	Bain comprenant 10% en poids de Copojef, copolymère greffé commercialisé par la société Rhodia PPMC, dans de l'eau	Facile	22 %	12 %

Le fil traité par le copolymère greffé est facilement manipulable, et présente de très bonnes propriétés de cohésion, aussi bien avant qu'après abrasion, par rapport à un fil non traité.

Exemple 2

Le fil A non traité selon l'exemple comparatif précédent, est ourdi à l'aide d'un ourdisseur sectionnel de manière à confectionner une chaîne A de 70m de long, 1,60m de large, de densité 15 fils/cm.

- 5 De même, le fil selon l'exemple 1 traité par le copolymère greffé est ourdi de la même manière, de manière à former une chaîne 2

Les deux chaînes sont tissées sur un métier jet d'air à 500 coups/min, avec en trame le fil A.

- 10 Le tissu réalisé à partir de la chaîne A présente de nombreux fils éclatés en chaîne et trame, de nombreux brins cassés en chaîne -ce qui oblige à réduire la tension de la chaîne-, une ouverture des fils de chaîne sur les buses de relance de la trame, conduisant à de nombreux défauts d'aspects. De plus, après l'obtention de 20m de tissu, les fils de chaîne placés à l'extrémité du peigne (2 fils par dent à cet endroit) se croisent, bloquant complètement la marche du métier.

- 15 En revanche, le tissu réalisé à partir de la chaîne 2 présente une diminution significative de l'éraillage, en particulier sur les bords ; les croisements de fils sur la chaîne ne conduisent plus à des défauts d'aspect, et la présence de quelques brins cassés n'occasionne toutefois pas de défaut d'aspect sur le tissu. La marche est bien meilleure et 70m de tissus sont obtenus avec peu d'arrêts.

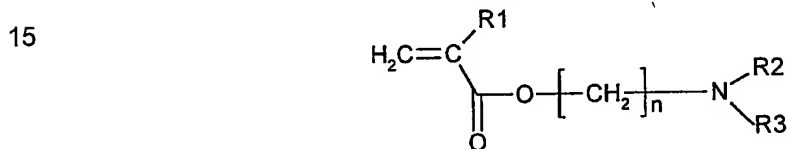
- 20 Le tissage à l'aide de la chaîne 2 a pu être mis en œuvre sans problème, et sans la nécessité d'une étape d'encollage, ce qui représente un avantage important.

REVENDICATIONS

1. Fils, fibres ou filaments tissable sans encollage, caractérisés en ce qu'un copolymère greffé est présent sur au moins une partie de la surface des fils, fibres ou filaments, le
 5 copolymère greffé comprenant au moins trois séquences de nature chimique distincte, parmi lesquelles une ou plusieurs séquence(s) d'ancrage sur les solides, une ou plusieurs séquence(s) à caractère hydrophobe et une ou plusieurs séquence(s) à caractère hydrophile, constitué de :
 - a) 1 à 80 % massique, de préférence 5 à 40 % massique, d'une ou plusieurs
 10 séquence(s) d'ancrage sur solides, constituée(s) par une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, cycloalkyle ou aromatique, comportant des groupements azotés basiques de type : hétérocycliques, $-NH_2$, $-NH-$, $-NHR$, ou $-NR_2$, $-CONH_2$, $-CONHR$, $-CONR_2$ (où R est un radical (C_1 - C_6) alkyle, optionnellement substitué par un ou plusieurs groupement(s) -OH, $-COO-$, $-CO-$, $-O-$, $-SO_3H$), pouvant comporter des groupements $-COO-$, la teneur
 15 massique en monomères azotés basiques dans la chaîne d'ancrage étant au minimum de 5 %, et de préférence de 30 %, et
 - b) au moins 10 % massique, de préférence 25 à 80 % massique, d'une ou plusieurs séquence(s) à caractère hydrophobe, constituée(s) par une chaîne hydrocarbonée,
 20 linéaire ou ramifiée, cycloalkyle ou aromatique, pouvant comporter des groupements $-COO-$, $-S-$, $-F$, $-Si(OR')_n(R'')_{2-n}-$ (où R' et R'' représentent des radicaux alkyles ou aryles, semblables ou différents, en C_1 - C_{10} , et $n = 0$ à 2), formée(s) d'unités monomère dont le paramètre de solubilité est inférieur ou égal à $21,5 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$, de préférence inférieur à $19 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$
 - c) au moins 10 % massique, de préférence 15 à 70 % massique, d'une ou plusieurs séquence(s) à caractères hydrophile, constituée(s) par une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée comportant des groupements $-O-$, $-OH$, $-NCO$, $-COO-$, $-COOH$, $-CONH_2$, $-CONHR'''$ (où R''' est un radical (C_1 - C_3) alkyle), $-NH-$, $-S-$, $-SO_3H$, formée(s) d'unités monomère dont le paramètre de solubilité est supérieur à $22 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$, de
 25 préférence supérieur à $22,5 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$
2. Fils, fibres, filaments selon la revendication 1, caractérisés en ce que la masse
 moléculaire de la (des) séquence(s) d'ancrage, de la (des) séquence(s) à caractère hydrophobe et de la (des) séquence(s) à caractère hydrophile du copolymère greffé
 35 est inférieure ou égale à 10000

3. Fils, fibres, filaments selon la revendication 1 ou 2, caractérisés en ce que la ou les séquence(s) d'ancrage du copolymère greffé comprend des groupements azotés basiques introduits à partir d'un ou plusieurs composé(s) choisis parmi :

- a) - les vinylpyridines, telles que 2-vinylpyridine, 3-vinylpyridine, 4-vinylpyridine ou
 5 2-méthyl-5-vinylpyridine,
 - la vinylimidazole, la 2-méthyl-N-vinylimidazole, la vinylcarbazole, la N-vinylpyrrolidone, la 3-méthyl-N-vinylpyrazole, la 4-méthyl-5-vinylthiazole, la N-vinylcaprolactame, le méthacrylate d'éthylimidazolidone,
 - les (méth)acrylamides telles que (méth)acrylamide, N-méthylacrylamide, N-
 10 isopropylacrylamide et N, N-diméthylacrylamide,
 - la N-méthylol(méth)acrylamide, la N,N-diméthylol(méth)acrylamide, l'acide 2-acrylamido-2-méthyl-1-propanesulfonique, la diacétone acrylamide, la méthyl-2-acrylamido-2-méthoxyacétate, la N-tris(hydroxyméthyl) méthylacrylamide,
 - les aminoalkyl(méth)acrylates de formule suivante



20 où R₁ est un atome d'hydrogène ou un radical (C₁- C₄) alkyle; R₂ et R₃ identiques ou différents représentent chacun un radical (C₁- C₆) alkyle, n = 0 à 6,

lesdits groupements azotés étant dans ce premier cas introduits par copolymérisation radicalaire d'un ou plusieurs monomère(s) éthylénique(s) insaturés cités ci-dessus, et

25

- b) - la N-N-diéthyl-1,4-butanediamine, la 1-(2-aminoéthyl)-pipérazine, la 2-(1-pyrrolidyl)-éthylamine, la 4-amino-2-méthoxy-pyrimidine, le 2-diméthylamino-éthanol, la 1-(2-hydroxyéthyl)-pipérazine, la 4-(2-hydroxyéthyl)-morpholine, la 2-mercaptopyrimidine, la 2-mercaptobenzimidazole, la N,N-diméthyl-1,3-propanediamine, la 4-(2-aminoéthyl)-
 30 pyridine, la N-N-diallyl-mélatrine, le 3-amino-1,2,4-triazole, le 1-(3-aminopropyl)-imidazole, la 4-(2-hydroxyéthyl)-pyridine, le 1-(2-hydroxyéthyl)-imidazole, le 3-mercapto-1,2,4-triazole,

lesdits groupements azotés étant dans ce second cas fixés sur un copolymère,
 35 linéaire ou greffé, en mettant à profit des fonctions réactives introduites le long de la chaîne préformée.

4. Fils, fibres, filaments selon l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce que la ou les séquence(s) à caractère hydrophobe du copolymère greffé sont constituée(s) à partir d'unités monomères choisies parmi :

- 5 - les esters d'acide (méth)acrylique tels que (méth)acrylate de méthyle, (méth)acrylate d'éthyle, (méth)acrylate de propyle, (méth)acrylate de butyle, (méth)acrylate d'hexyle, (méth)acrylate de cyclohexyle, (méth)acrylate d'éthylhexyle, (méth)acrylate d'octyle, (méth)acrylate de nonyle, (méth)acrylate d'isodécyle, (méth)acrylate de lauryle, (méth)acrylate de stéaryle, (méth)acrylate de pentadécyle, 10 (méth)acrylate de cétyle, (méth)acrylate de béhényle, (méth)acrylate de 3-(triméthoxysilyl)propyle,
- les esters vinyliques tels que acétate de vinyle, propionate de vinyle, butyrate de vinyle, sorbate de vinyle, hexanoate de vinyle, éthylhexanoate de vinyle, laurate de vinyle, stéarate de vinyle,
- 15 - le styrène et les alkylstyrènes tels que α -méthylstyrène, vinyltoluène, tertibutylstyrène,
- les diènes tels que butadiène, isoprène, pouvant être hydrogénés après polymérisation,
- les alkylènes tels que éthylène, propylène,
- 20 - les siloxanes tels que diméthylsiloxane, diphenylsiloxane, méthylphénylsiloxane,
- les composés fluorés tels que (méth)acrylate de trifluoroéthyle, (méth)acrylate de pentafluoropropyle, (méth)acrylate d'heptafluorobutyle, (méth)acrylate d'octafluoropentyle, (méth)acrylate de pentadécafluorooctyle, (méth)acrylate d'eicosafluoroundécyle, fluorure de vinyle, tétrafluoroéthylène,
- 25 ou de produits de polycondensation, polyesters ou polyamides.

5. Fils, fibres, filaments selon l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce que la ou les séquence(s) à caractère hydrophile du copolymère greffé sont 30 constitué(s) à partir d'unités monomère choisies parmi :

- l'oxyde d'éthylène
- les acides (méth)acryliques, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique,
- les dérivés d'acrylamide tels que la (méth)acrylamide, la N-méthylacrylamide, la N-isopropylacrylamide,
- 35 - l'éthylèneimine,
- l'alcool vinylique,

- la vinylpyrrolidone, la vinylméthyloxazolidone,
- le vinylsulfonate,
- le méthallylsulfonate de sodium
- le méthacrylate de glycérol.

5

6. Fils, fibres, filaments selon l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce que le copolymère greffé comprend :

- une chaîne principale d'ancrage sur les particules solides comportant des groupements de (méth)acrylate de dialkylaminoéthyle, N,N-diméthylacrylamide, 2-vinylpyridine, 4-vinylpyridine, seuls ou en mélange,
- un ou plusieurs greffons hydrophiles poly(oxyde d'éthylène), et
- un ou plusieurs greffons hydrophobes à base de (méth)acrylates d'alkyle, d'esters vinyliques seuls ou copolymérisés avec des dérivés styréniques ou alkylstyréniques, des monomères fluorés tels que le méthacrylate de trifluoroéthyle, ou du méthacrylate de 3-(triméthoxysilyl)propyl.

10

15

7. Fils, fibres, filaments selon l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce qu'il sont à base de polymère thermoplastique

8. Fils, fibres, filaments selon la revendication 7, caractérisés en ce qu'il sont à base de polyester ou de polyamide

20

9. Fils, fibres, filaments selon l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce que le copolymère greffé représente entre 0.1 et 5% en poids par rapport au poids du fil

25

10. Fils, fibres, filaments selon la revendication 9, caractérisés en ce que le copolymère greffé représente entre 0.2 et 2% en poids par rapport au poids du fil

11. Fils, fibres, filaments selon l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce que le titre global du fil est compris entre 200 et 950 dtex

30

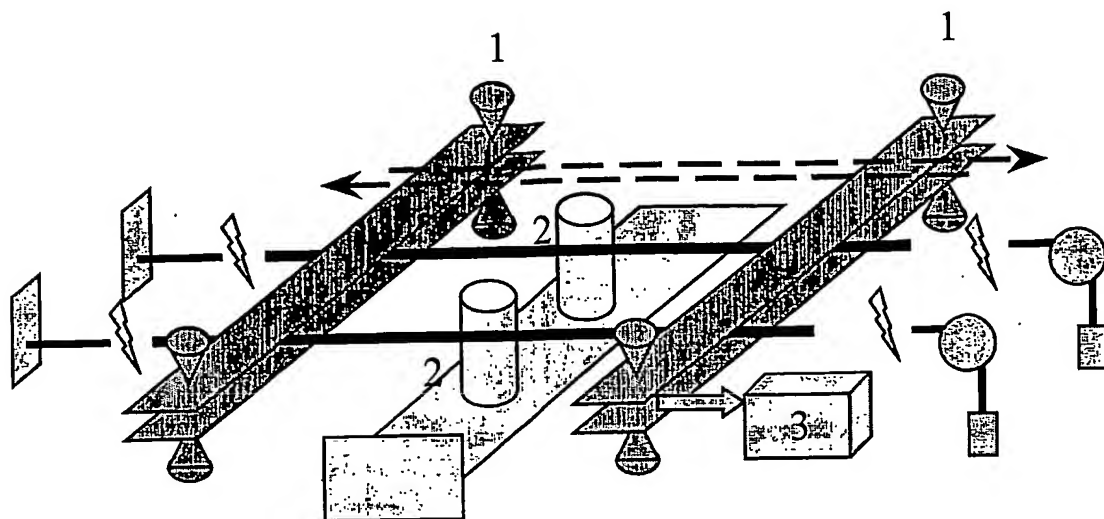
12. Fils, fibres, filaments selon l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce que le titre au brin du fil est compris entre 1.5 et 7 dtex

35

13. Procédé de préparation des fils, fibres, filaments selon l'une des revendications 1 à 12, comprenant les étapes suivantes :
- 1) filer le matériau constitutif du fil
 - 2) éventuellement étirer le fil
 - 5 3) éventuellement texturer le fil
 - 4) traiter le fil à l'aide d'un liquide comprenant le copolymère greffé défini selon l'une des revendications 1 à 12
- 10 14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que le matériau est un polymère thermoplastique et en ce que l'étape 1) est un filage à l'état fondu du polymère
- 15 15. Procédé selon la revendication 13 ou 14, caractérisé en ce que l'étape 4) est réalisée après les étape 2) et 3)
16. Procédé selon la revendication 13 ou 14, caractérisé en ce que l'étape 4) est réalisée avant les étape 2) et 3)
17. Procédé selon l'une des revendications 13 à 16, caractérisé en ce que le liquide est une composition d'ensimage.
- 20 18. Procédé selon l'une des revendications 13 à 17, caractérisé en ce que le copolymère greffé représente entre 5 et 35% en poids par rapport au poids du liquide, de préférence entre 10 et 20%
- 25 19. Tissu, caractérisé en ce qu'il comprend au moins en partie des fils, fibres ou filaments selon l'une des revendications 1 à 12 ou des fils, fibres ou filaments obtenus par le procédé selon l'une des revendications 13 à 18
- 30 20. Procédé de préparation d'un tissu chaîne et trame selon la revendication 19 comprenant le tissage réalisé sur un métier à tisser, au moins une partie des fils de chaîne étant des fils selon l'une des revendications 1 à 12 ou des fils, fibres ou filaments obtenus par le procédé selon l'une des revendications 13 à 18
- 35 21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce qu'il ne comprend pas d'étape d'encollage

22. Procédé selon la revendication 20 ou 21, caractérisé en ce que le métier à tisser est un métier à tisser à sec, tel qu'un métier à jet d'air, un métier à lance(s) ou un métier à projectile(s)
- 5 23. Utilisation des fils, fibres, filaments selon l'une des revendications 1 à 12 ou ou des fils, fibres ou filaments obtenus par le procédé selon l'une des revendications 13 à 18 pour réaliser des tissus pour sacs gonflables de sécurité
- 10 24. Utilisation de tissus selon l'une des revendications 1 à 12 ou des fils, fibres ou filaments obtenus par le procédé selon l'une des revendications 13 à 18 dans la fabrication de sacs gonflables de sécurité

1/1



5

Figure 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

/FR2004/003028

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 D06M15/21 C08F290/04 B60R21/16
 //D06M101:16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D06M C08F B60R

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97/28200 A (PEINTURES JEFECO ; LEGRAND PIERRE (FR); RIESS GERARD (FR); LERCH JEAN P) 7 August 1997 (1997-08-07) cited in the application the whole document	1-24
A	EP 0 945 543 A (NAT STARCH CHEM INVEST) 29 September 1999 (1999-09-29) the whole document	1-19
A	US 5 713 598 A (KITAGAWA MOTONOBU ET AL) 3 February 1998 (1998-02-03) the whole document	23,24



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 April 2005

Date of mailing of the international search report

27/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Koegler-Hoffmann, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

FR/FR2004/003028

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9728200	A	07-08-1997	FR 2744125 A1	01-08-1997
			AT 196304 T	15-09-2000
			AU 707869 B2	22-07-1999
			AU 1606497 A	22-08-1997
			BR 9707231 A	20-07-1999
			CA 2243847 A1	07-08-1997
			DE 69703088 D1	19-10-2000
			DE 69703088 T2	03-05-2001
			DK 877765 T3	22-01-2001
			EP 0877765 A1	18-11-1998
			ES 2150755 T3	01-12-2000
			WO 9728200 A1	07-08-1997
			GR 3035007 T3	30-03-2001
			NO 983491 A	07-09-1998
			PL 328407 A1	18-01-1999
			PT 877765 T	31-01-2001
			US 6362274 B1	26-03-2002
			ZA 9700722 A	30-07-1997
EP 0945543	A	29-09-1999	US 6291594 B1	18-09-2001
			AU 760004 B2	08-05-2003
			AU 2122799 A	07-10-1999
			CA 2266264 A1	24-09-1999
			EP 0945543 A2	29-09-1999
			JP 11315478 A	16-11-1999
US 5713598	A	03-02-1998	JP 3036215 B2	24-04-2000
			JP 5262193 A	12-10-1993
			DE 4307921 A1	23-09-1993
			FR 2688750 A1	24-09-1993
			GB 2265122 A , B	22-09-1993
			IT 1272095 B	11-06-1997
			KR 260875 B1	01-08-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

ande Internationale No

PCT/FR2004/003028

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 D06M15/21 C08F290/04 B60R21/16 //D06M101:16		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 D06M C08F B60R		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 97/28200 A (PEINTURES JEFECO ; LEGRAND PIERRE (FR); RIESS GERARD (FR); LERCH JEAN P) 7 août 1997 (1997-08-07) cité dans la demande le document en entier -----	1-24
A	EP 0 945 543 A (NAT STARCH CHEM INVEST) 29 septembre 1999 (1999-09-29) le document en entier -----	1-19
A	US 5 713 598 A (KITAGAWA MOTONOBU ET AL) 3 février 1998 (1998-02-03) le document en entier -----	23,24
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>*L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>*P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>*Z* document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center; font-weight: bold;">21 avril 2005</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center; font-weight: bold;">27/04/2005</div>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé <div style="text-align: center; font-weight: bold; font-size: 1.2em;">Koegler-Hoffmann, S</div>

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs

aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

FR2004/003028

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9728200	A	07-08-1997	FR 2744125 A1	01-08-1997
			AT 196304 T	15-09-2000
			AU 707869 B2	22-07-1999
			AU 1606497 A	22-08-1997
			BR 9707231 A	20-07-1999
			CA 2243847 A1	07-08-1997
			DE 69703088 D1	19-10-2000
			DE 69703088 T2	03-05-2001
			DK 877765 T3	22-01-2001
			EP 0877765 A1	18-11-1998
			ES 2150755 T3	01-12-2000
			WO 9728200 A1	07-08-1997
			GR 3035007 T3	30-03-2001
			NO 983491 A	07-09-1998
			PL 328407 A1	18-01-1999
			PT 877765 T	31-01-2001
			US 6362274 B1	26-03-2002
			ZA 9700722 A	30-07-1997
EP 0945543	A	29-09-1999	US 6291594 B1	18-09-2001
			AU 760004 B2	08-05-2003
			AU 2122799 A	07-10-1999
			CA 2266264 A1	24-09-1999
			EP 0945543 A2	29-09-1999
			JP 11315478 A	16-11-1999
US 5713598	A	03-02-1998	JP 3036215 B2	24-04-2000
			JP 5262193 A	12-10-1993
			DE 4307921 A1	23-09-1993
			FR 2688750 A1	24-09-1993
			GB 2265122 A ,B	22-09-1993
			IT 1272095 B	11-06-1997
			KR 260875 B1	01-08-2000